



(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/20788
B01J 31/16, 31/18, C07F 9/00, 11/00, 15/00, C07D 301/06			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 11. Juli 1996 (11.07.96)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/05027		(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 19. December 1995 (19.12.95)		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(30) Prioritätsdaten: P 44 47 231.5 30. December 1994 (30.12.94) DE P 44 47 233.1 30. December 1994 (30.12.94) DE P 44 47 232.3 30. December 1994 (30.12.94) DE 195 36 076.1 28. September 1995 (28.09.95) DE			
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Brüningstrasse 50, D-65929 Frankfurt am Main (DE).			
(72) Erfinder; und			
(73) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHARBERT, Bernd [DE/DE]; Werner-Bockelmann-Strasse 17, D-65934 Frankfurt am Main (DE). LOBMAIER, Gerhard [DE/DE]; Hans-Sachs-Strasse 6, D-86368 Gersthofen (DE). HERMANN, Wolfgang, Anton [DE/DE]; Gartenstrasse 69, D-85354 Freising (DE).			
(54) Title: EPOXIDES PRODUCED BY THE OXIDATION OF OLEFINES WITH AIR OR OXYGEN			
(54) Bezeichnung: EPOXIDEN DURCH OXIDATION VON OLEFINEN MIT LUFT ODER SAUERSTOFF			
<p style="text-align: right;">(1)</p>			
(57) Abstract			
<p>Compounds of the general formula (1): <math>M_xO_y(L)_z</math> as catalysts for the selective epoxidation of alkenes in which the indices x, y and z have the following meanings: x is a whole number from 1 to 3, y is a whole number from 1 to <math>2x+1</math>, where Y is selected so that the sum of x + z gives a metal oxidation number of +5 (vanadium) or +6 (molybdenum, ruthenium), z is a whole number in the range from 2 to <math>2x</math>, M is molybdenum, ruthenium or vanadium and L is an N, O or S donor ligand. The description also relates to heterogeneous catalysis for the selective oxidation of olefines in the presence of oxygen containing an inorganic or organic base stock and compounds of the general formula (1), and a process for the selective epoxidation of alkenes of the formula (a) with atmospheric oxygen in the presence of a catalyst of the general formula (1).</p>			
(57) Zusammenfassung			
<p>Verbindungen der allgemeinen Formel (1): <math>M_xO_y(L)_z</math> als Katalysatoren zur selektiven Epoxidierung von Alkenen worin die Indices x, y und z folgende Bedeutung haben: x ist eine ganze Zahl von 1 bis 3, y ist eine ganze Zahl von 1 bis <math>2x+1</math>, wobei y so gewählt wird, daß sich aufgrund der Summe von x+z eine Metallocidationszahl von +5 (Vanadium) oder +6 (Molybdän, Ruthenium) ergibt; z ist eine ganze Zahl im Bereich von 2 bis <math>2x</math>; M bedeutet Molybdän, Ruthenium oder Vanadium und L steht für einen N, O oder S-Donorliganden. Ferner beschrieben werden heterogene Katalysatoren für die selektive Oxidation von Olefinen in Gegenwart von Sauerstoff, enthaltend ein anorganisches oder organisches Trägermaterial und Verbindungen der allgemeinen Formel (1), sowie ein Verfahren zur selektiven Epoxidierung von Alkenen der Formel (a) mit Luftsauerstoff in Gegenwart eines Katalysators der allgemeinen Formel (1).</p>			

#### **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

**Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.**

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LJ	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

**Beschreibung****EPOXIDEN DURCH OXIDATION VON OLEFINEN MIT LUFT ODER SAUERSTOFF**

Die vorliegende Erfindung betrifft Verbindungen, die die Epoxidierung von Olefinen mit Luftsauerstoff selektiv katalysieren, ein Verfahren zu deren Herstellung und ein Verfahren zur Herstellung von Epoxiden durch katalytische Oxidation von Olefinen mit Luft oder Sauerstoff.

Epoxide (Oxirane), wie beispielsweise Ethylenoxid, Propylenoxid, 1,2-Butenoxid oder ähnliche Epoxide sind gebräuchliche Zwischenprodukte bei der Herstellung einer Vielzahl von Erzeugnissen.

Die Oxiranfunktion in solchen Verbindungen ist sehr reaktionsfreudig, wobei mit nucleophilen Reaktanden Ringöffnungsreaktionen stattfinden.

So können Epoxide beispielsweise zu Glykolen hydrolysiert werden, die als Enteisungsmittel oder als reaktive Monomere für die Herstellung von Kondensationspolymeren Anwendung finden.

Polyetherpolyole, hergestellt durch Ringöffnungspolymerisation von Epoxiden, sind gebräuchlich als Zwischenprodukte bei der Herstellung von Polyurethanschaumstoffen, Elastomeren, Überzügen, Dichtungsmitteln oder ähnlichen Artikeln.

Die Reaktion von Epoxiden mit Alkoholen führt zu Glykolethern, die z. B. als polare Lösungsmittel Verwendung finden.

Zur Herstellung von Epoxiden sind viele verschiedene Verfahren entwickelt worden, die die Epoxidierung von Alkenen selektiv katalysieren sollen.

So beschreibt beispielsweise Huybrecht (J. Mol. Catal. 71, 129 (1992); EP-A-311 983) die Epoxidierung von Olefinen mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Titan-Silikatverbindungen als Katalysator. Die Produktpalette, die bei der Oxidation von Alkenen mit Titan-Silikat-Katalysatoren erhalten wird ist jedoch nur unzureichend kontrollierbar, so daß bereits minimale Veränderungen der Reaktionsbedingungen oder der eingesetzten Reaktanden zu drastischen Veränderungen der Anteile der Endprodukte führen.

Die Epoxidierung von Propylen mit Luftsauerstoff in Gegenwart von wolfram oder molybdähaltigen Katalysatoren wird in DE-C-22 35 229 beschrieben. Epoxidationsreaktion wird in einem Lösungsmittel durchgeführt, das sich mit Sauerstoff unter Bildung von Hydroperoxiden oxidieren lässt. Jedoch führen die gebildeten Hydroperoxide in Folgereaktionen zu sauerstoffhaltigen Nebenprodukten, in der Regel Alkohole, die als Reaktionskopplungsprodukte anfallen.

Ein Verfahren zur Epoxidierung von Ethylen mit t-Butylhydroperoxid (TBHP), in Gegenwart von Molybdän-Komplexen als Katalysator, wird von Kelly et al. beschrieben (Polyhedron, Vol. 5, 271-275, (1986)). Als Verbindungen mit hoher Katalysatoraktivität werden Komplexe wie z. B.  $\text{MoO}_2(8\text{-hydroxychinolin})_2$ ,  $\text{MoO}_2(\text{phenylen-bis-salicylimin})$  (=  $\text{MoO}_2(\text{salphen})$ ),  $\text{MoO}_2(\text{salicylaldoxim})_2$  und  $\text{MoO}_2(5\text{-nitroso-8-hydroxychinolin})_2$  genannt. Der eigentlich aktive Katalysator ist ein Molybdänkomplex, der bereits TBHP und ein Äquivalent Epoxid addiert hat.

Der Prozeß verläuft zwar mit hoher Selektivität, jedoch wird ein teures Oxidationsagens verwendet. Ferner treten Probleme hinsichtlich der

Reproduzierbarkeit auf, was einen technischen Einsatz des Verfahrens verhindert.

Ferner ist bekannt, daß gewisse Rutheniumkomplexe in der Lage sind, Olefine mit molekularem Sauerstoff zum entsprechenden Epoxid umzusetzen.

So epoxidiert der Rutheniumkomplex  $\text{trans-(Ru(VI)(L)O}_2\text{)}^{2+}$  mit dem Liganden  $\text{L} = \text{N,N-}(\text{Dimethyl-N,N-bis(2-pyridylmethyl)propylendiamin}}$  Olefine, allerdings nur stöchiometrisch. Norbornen wird mit 85% Ausbeute zum 2,3-Epoxynorbornan umgesetzt. Styrol wird zu 56% epoxidiert und mit 39% Ausbeute zu Benzaldehyd umgewandelt. Cyclohexen wird dagegen ohne Epoxid-Bildung zum entsprechenden Keton umgesetzt (J.Chem. Soc. Dalton Trans. 1990, 3735).

Mit dem Komplex  $\text{cis-Dioxo-ruthenium(VI)-bis(dimethylphenanthrolin)-hexafluorophosphat}$  gelingt der Umsatz von Norbornen zu dem entsprechenden Epoxid katalytisch. Nach 24-stündiger Induktionsperiode werden nach weiteren 24 Stunden 37 Katalysezyklen gefunden (J. Chem. Soc. Dalton Trans 1987, 179).

Nach Catal. Org. Reactions (47 (1992), Seite 245-248) sind die beiden Ru-Komplexe  $\text{trans-Dioxo(5, 10, 15, 20-tetrakis(2, 4, 6, trimethylphenyl)porphyrinato)ruthenium(VI)}$  in der Lage Alkene katalytisch mit Sauerstoff zu epoxidieren. Der erste dieser Komplexe ist in der US-PS 4, 822, 899 beschrieben. Mit ihm wird Norbornen mit bis zu 45,6 katalytischen Zyklen innerhalb von 24 Stunden epoxidiert. Die Reaktivität der anderen eingesetzten Olefine, wie Cycloocten und 2-Methylstyrol, ist deutlich geringer.

Die nach dem bekannten Stand der Technik zur Epoxidierung von Alkenen beschriebenen Verfahren sowie die hier verwendeten Katalysatoren erlauben entweder nur eine ungenügende Steuerung der Reaktion, was zur Folge hat,

daß neben dem gewünschten Epoxidendprodukt ebenfalls eine Reihe unerwünschter Nebenprodukte erhalten werden. Weiterhin wirken viele der beschriebenen Verbindungen nicht katalytisch oder nur sehr langsam und benötigen zum Teil eine sehr lange Induktionsperiode. Oft muß zusätzlich zu dem eingesetzten Katalysator ein anderes Oxidationsagens als Sauerstoff (allgemein ein Hydroperoxid) verwendet werden, dessen Reduktionsprodukt nach Durchführung der Reaktion entsorgt werden muß und zudem wesentlich teurer als Sauerstoff ist. Ferner treten Probleme hinsichtlich der Reproduzierbarkeit auf, was einen technischen Einsatz des Verfahrens verhindert.

Die Oxidation von Olefinen mit Luft oder Sauerstoff als Oxidationsmittel wäre technisch von großem Vorteil, da das Oxidationsmittel preiswert zur Verfügung steht und die Reaktion ohne Bildung von reduzierten Nebenprodukten ablaufen könnte.

Ein Verfahren zur Herstellung von Epoxiden bei der katalysierten Flüssigphasenoxidation von Olefinen mit molekularem Sauerstoff oder Luft wird in DD-B-159 075 beschrieben. Als Katalysatoren werden epoxidierungsaktive Übergangsmetallsalze oder Komplexe des Molybdäns eingesetzt, z.B. Chlor-, Carbonyl- oder Chloronitrosylkomplexe, die noch Donorliganden wie Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT), Triphenylphosphit oder Acetonitril enthalten. Die aktivsten Verbindungen sind hier solche die HMPT als Donorliganden enthalten, wobei HMPT als krebserzeugender Stoff bekannt ist.

Die Epoxidierung von Oct-1-en mit Molybdänkatalysatoren war Gegenstand einer Untersuchung im J. Prakt. Chem. (1992, 334, 165 - 175). In Gegenwart von Molybdänyl-acetylacetonat wird eine Selektivität für 1,2-Epoxyoctan von 34%, in Gegenwart von Molybdäntrioxid von 28 % gefunden. Gleichfalls wird bestätigt, daß die Stellung des Übergangsmetalls im Periodensystem und sein Oxidationszustand den weitaus größten Einfluß auf die Katalysatoraktivität

haben, wobei die Struktur des Katalysatorkomplexes selbst nur eine untergeordnete Rolle spielen.

Die bisher beste Epoxid-Selektivität von 43.8% wird für den Komplex -  $\text{MoCl}_2(\text{NO})_2(\text{HMPT})_2$  angegeben [J. prakt. Chemie, 1984, 326, 1025 -1026]. Diese Katalysatoren haben alle den Nachteil nur zu Epoxid-Selektivitäten von kleiner als 45% zu führen (Molybdän (VI) sogar nur zu Selektivitäten  $\leq 35\%$ ) und damit über 55% Nebenprodukte zu generieren.

In der Wissenschaftlichen Zeitschrift der TH Leuna-Merseburg, (1985, 27, 282-294), ist eine Maßzahl für den Katalysatoreinfluß in der Flüssigphasenoxidation von Oct-1-en eingeführt, welche die erzielten Epoxid-Selektivitäten aus katalysierter und unkatalysierter Reaktion ins Verhältnis stellt. Eine Zahl größer als 1 beschreibt einen katalytischen Effekt. Aus dieser Tabelle wird ersichtlich, daß der bisher beste Wert für  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  mit 1,91 erhalten wird.

Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, Verbindungen zur Verfügung zu stellen, die es vermögen die Epoxidierung von Olefinen selektiv und in guten Ausbeuten zu katalysieren, wobei als Oxidationsmittel nur Luftsauerstoff verwendet wird. Weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren, welches es erlaubt Olefine mit Sauerstoff oder Luft mit hohen Selektivitäten zu den entsprechenden Epoxiden zu oxidieren.

Ferner wäre es von großem Vorteil, wenn die verwendeten Katalysatoren nicht als sogenannte "Vollkatalysatoren" eingesetzt werden müßten, d.h., daß der teure Metallkomplex in relativ großen Mengen unverdünnt verwendet wird. Ein weiteres Ziel der Erfindung ist es somit Katalysatoren zur Verfügung zu stellen, welche die Epoxidierung von Olefinen selektiv und in guten Ausbeuten katalysieren, bei denen der teure Metallanteil durch Aufbringen auf ein Trägermaterial verkleinert wird.

Die vorliegende Erfindung betrifft somit Verbindungen der allgemeinen Formel (1)



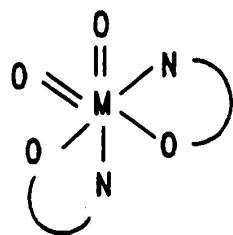
die die Epoxidierung von Olefinen selektiv katalysieren.

M bedeutet Molybdän, Ruthenium oder Vanadium und L steht für einen N,O oder S-Donorliganden.

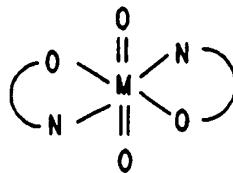
Der Index x ist eine ganze Zahl von 1 bis 3, vorzugsweise 1 bis 2, y ist eine ganze Zahl von 1 bis  $2x + 1$ , vorzugsweise ist y gleich 1 oder 2, wobei y so gewählt wird, daß sich aufgrund der Summe von x+z eine Metallocidationsstufe von +5 (Vanadium) oder +6 (Molybdän, Ruthenium) ergibt. Der Index z ist eine ganze Zahl im Bereich von 2 bis  $2x$ , vorzugsweise x = 2.

Als Oxidationsmittel können Wasserstoffperoxid oder ein anderes Hydroperoxid, wie z.B. tert.-Butylperoxid, oder andere gebräuchliche Oxidationsmittel eingesetzt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform wird nur Luft oder Sauerstoff verwendet.

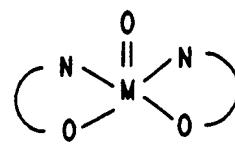
Der Ligand wird zweizählig an das Metallzentrum gebunden, welches bis zu zwei solcher Liganden binden kann. Hierbei können die Dioxo-Komplexe sowohl als cis- als auch trans-Isomere vorliegen. In einer bevorzugten Ausführungsform liegen die Vanadium und Molybdänkomplexe als cis-Isomere und die Rutheniumkomplexe als trans-Isomere vor.



cis-Dioxo-

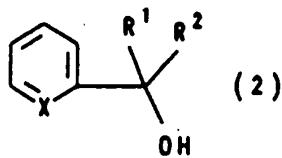


trans-Dioxo

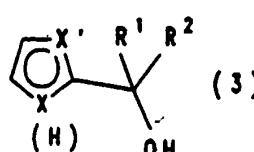


Oxo-

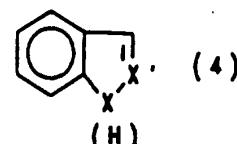
Als Donorliganden werden vorzugsweise Verbindungen, die sich von den allgemeinen Formeln (2), (3) und (4) ableiten, eingesetzt,



(2)



(3)



(4)

wobei  $X = N$  (Stickstoff),  $O$  (Sauerstoff) oder  $S$  (Schwefel) und  $X' = N$  (Stickstoff) oder  $C$  (Kohlenstoff) bedeutet und  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander für einen verzweigten oder unverzweigten, gegebenenfalls halogenierten  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkylrest oder einen gegebenenfalls substituierten  $C_6$ - $C_{14}$ -Aryl- oder Heteroarylrest oder beide zusammen für eine Gruppe  $C=O$  oder  $C=S$  stehen. Entweder  $R^1$  oder  $R^2$  können ferner auch noch für einen Wasserstoffrest stehen. Gegebenenfalls kann der Ring mit Alkyl-, Aryl- oder Alkoxygruppen substituiert sein. Insbesondere ist  $X'$  in Formel (4) =  $N$  oder  $C$  wenn  $X=N$  und  $X'=C$  wenn  $X=S$  oder  $O$ .

Bevorzugte Liganden sind beispielsweise  $1,1-(C_1-C_6)$ -alkyl- $1-(2\text{-pyridyl})$ methanol,  $1-(2\text{-pyridyl})$ -Cyclohexan-1-ol,  $1,1-(C_1-C_6)$ -perfluoralkyl- $1-(2\text{-pyridyl})$ methanol,  $1,1-(C_1-C_6)$ -alkyl- $1-(2\text{-thiophenyl})$ methanol,  $1,1-(C_1-C_6)$ -

perfluoralkyl-1-(2-thiophenyl)methanol, 1,1-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-alkyl-1-(2-pyrrolyl)methanol, 1,1-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-alkyl-1-(2-imidazol)methanol, 1,1-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-perfluoralkyl-1-(2-imidazol)methanol.

**Komplexe der Formel (1) werden durch Umsetzung eines geeigneten Precursors mit den entsprechenden Liganden in einem organischen Lösungsmittel hergestellt.**

Geeignete Precursor sind zum Beispiel die käuflichen Oxo-Acetylacetone, wie Molybdänyl-acetylacetonat MoO<sub>2</sub> (acac)<sub>2</sub> oder Vanadylacetylacetonat VO(acac-c)<sub>2</sub>. Ferner können die Oxo-dithiocarbamate, z. B. Molybdänyl-bis-(N,N-diethyl-dithiocarbamat), die Pyridyl- und/oder Acetat-Komplexe der Oxide, die höheren Oxide, z. B. Molybdäntrioxid, Rutheniumoxide oder Vanadin-V-oxid, oder die entsprechenden Säuren und deren Salze verwendet werden.

Bei der Herstellung der entsprechenden Rutheniumkomplexe geht man vorzugsweise von dem literaturbeschriebenen Komplex RuO<sub>2</sub>(py)<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub> aus (Inorg. Chem. 1990, 29, 4190-95). In einigen Fällen kann es auch sinnvoll erscheinen, daß neu dargestellte Komplexe Precursor für andere neue Komplexe sind.

Der Precursor wird in einem organischen Lösungsmittel suspendiert. Als organische Lösungsmittel eignen sich am besten polar protische wie Methanol oder Ethanol und aprotische Lösungsmittel wie Acetonitril oder Methyl-tert.-Butylether (MTBE).

Unter Rühren wird anschliessend der entsprechende Ligand zugegeben. Die Menge des eingesetzten Liganden ist vorzugsweise doppelt so groß wie die Menge des eingesetzten Precursors. Der Ligand kann auch unter- oder überstöchiometrisch eingesetzt werden, jedoch sind dann häufig aufwendige

Reinigungsprozesse notwendig. Sfern der eingesetzte Precursor löslich ist, wartet man in der Regel bis sich dieser vollständig gelöst hat.

Die Reaktionstemperatur ist abhängig von dem verwendeten Lösungsmittel und liegt in einem Bereich von - 30° C bis zum Siedepunkt des Lösungsmittels, vorzugsweise in einem Temperaturbereich von 0°C bis 25°C. Die Reaktionsdauer beträgt in der Regel 2 bis 300, vorzugsweise 3 bis 90 Minuten.

Nach Abschluß der Reaktion wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Fällt der entsprechende Komplex aus, wird dieser abfiltriert und mit dem verwendeten Lösungsmittel gewaschen. Verbleibt der gebildete Komplex in Lösung, so wird diese bis zur Trockene eingedampft und der Rückstand aus dem verwendeten Lösungsmittel und einem unpolaren Lösungsmittel, wie z. B. einem n-Alkan oder Diethylether, umkristallisiert. Anschließend werden die so gereinigten Komplexe im Hochvakuum getrocknet.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen vermögen es Olefine in Gegenwart von Luftsauerstoff oder anderer Oxidationsmittel selektiv zu epoxidieren: Sie eignen sich ferner allgemein als Oxidationskatalysatoren.

Ferner wurde überraschender Weise gefunden, daß verbesserte Katalysatoreigenschaften erreicht werden können, wenn die entsprechenden Molybdän-, Vanadium- oder Rutheniumkomplexe mit organischen oder anorganischen Trägern umgesetzt werden.

Die vorliegende Erfindung betrifft daher auch noch heterogene Katalysatoren für die selektive Oxidation von Olefinen in Gegenwart von Luft oder Sauerstoff.

Bestandteile dieser Katalysatoren sind die vorstehend beschriebenen Verbindungen der allgemeinen Formel (1).

Neben den oben beschriebenen Liganden können bei der Heterogenisierung der Verbindungen der Formel (1) auch die in der Literatur beschriebenen Liganden, wie z.B. für Molybdän der Acetylacetonat-Komplex  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  oder für Ruthenium der  $\text{RuO}_2(\text{py})_2(\text{OAc})_2$  (Inorg. Chem. 1990, 29, 4190-95) verwendet werden.

Als Trägermaterialien eignen sich anorganische und organische Träger. Beispiele für anorganische Träger sind beispielsweise Materialien aus der folgenden Gruppe: Aluminiumoxide, Siliciumdioxid, Alumosilikate, Titandioxid, Zirkoniumdioxid, Thoriumdioxid, Lanthanoxid, Magnesiumoxid, Calciumoxid, Bariumoxid, Zinnoxid, Cerdioxid, Zinkoxid, Boroxid, Bornitrid, Borcarbid, Borphosphat, Zirkoniumphosphat, Aluminiumsilikat, Siliziumnitrid und Siliziumcarbid.

Als organische Träger eignen sich alle Polymere, die freie Donormöglichkeit  $\pi$  bieten, also Polymere mit O-, N- oder S-Gruppen, wie z.B. Polypyridin oder Polyacrylate.

Das Trägermaterial kann zu Beginn, während oder nach der Synthese des Komplexes der Formel (1) zugegeben werden, insbesondere nach der Synthese von (1). Dabei wird der Ausgangskomplex der Formel (1) in einem organischen Lösemittel oder Wasser gelöst, das Trägermaterials zugegeben und das ganze gerührt. Das Mengenverhältnis Trägermaterial/ Komplex (1) liegt vorzugsweise im Bereich von 1:1 bis 1:1000, insbesondere im Bereich von 1:2 bis 1:100.

Die Reaktionstemperatur ist abhängig von dem verwendeten Lösungsmittel und liegt in einem Bereich von - 30° C bis zum Siedepunkt des Lösungsmittels. Die Reaktionsdauer beträgt in der Regel 1 Minute bis 24 Stunden, vorzugsweise 10 Minuten bis 8 Stunden.

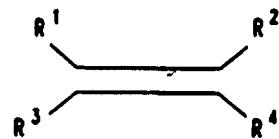
Nach Abschluß der Reaktion wird das Lösungsmittel abfiltriert. Der erhaltene Filterrückstand kann in dieser Form oder nach Trocknen im

Vakuum der nach Trocknen bei Temperaturen im Bereich von 80 bis 300°C eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen heterogenen Katalysatoren vermögen es Olefine mit Luftsauerstoff selektiv zu epoxidieren.

Als Oxidationsmittel wird lediglich Sauerstoff benötigt, der in reiner Form oder als Luftsauerstoff oder verdünnt mit einem Inertgas wie CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Edelgasen oder Methan eingesetzt werden kann.

Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur selektiven Epoxidierung von Alkenen der Formel



mit Luftsauerstoff in Gegenwart eines Katalysators. Als Katalysatoren werden Verbindungen der allgemeinen Formel (1) verwendet.



Die Symbole R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> haben die folgende Bedeutung:

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> stehen unabhängig voneinander für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxy oder C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl oder R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> bilden zusammen einen Ring mit 5 bis 30, vorzugsweise 5 bis 8 Kohlenstoffatomen.

Die Symbole M und L sowie die Indices x, y und z haben die vorstehend genannte Bedeutung.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Epoxidierung von Olefinen werden insb. sondere aliphatische, gegebenenfalls verzweigte C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Olefine und alicyclische C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Olefine, bevorzugt lineare Olefine mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen und cyclische Olefine mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen selektiv epoxidiert.

Als Oxidationsmittel dient Sauerstoff, der in reiner Form oder mit einem Inertgas wie CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Edelgasen oder Methan verdünnt sein kann.

Die Oxidationsbedingungen werden so gewählt, daß bereits ohne Zusatz von Katalysator eine merkliche Oxidation eintritt, wobei in diesem Fall die Selektivität der Epoxidbildung gering ist.

Die Temperatur bei der die Epoxidationsreaktion durchführbar ist liegt im Bereich von 30 bis 500 °C, der Druckbereich kann von Normaldruck bis 200 bar variiert werden und liegt vorzugsweise nicht über 100 bar.

Allgemein ist der Temperatur/Druck-Bereich so wählen, daß weder Temperatur noch Druck extrem hohe Werte annehmen, da die Reaktion unter diesen Bedingungen schwieriger zu handhaben sein wird.

So hat sich beispielsweise ein Temperaturbereich von 30 bis 300 °C und ein Druck im Bereich von Normaldruck bis 30 bar bei der Oxidation von C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Alkenen als vorteilhaft erwiesen, während die Epoxidation von Alkenen mit weniger als 6 Kohlenstoffatomen bevorzugt bei niedrigeren Temperaturen im Bereich von 120 bis 230 °C und Drücken im Bereich von 30 bis 100 bar durchgeführt wird. Es wird so gearbeitet, daß die Oxidation stets in der Flüssigphase stattfindet.

Bei der Epoxidierung von Octen unter Verwendung der erfindungsgemäßen heterogenen Katalysatoren wird im allgemeinen in einem Temperaturbereich von 30 bis 300 °C, vorzugsweise im Bereich von 70 bis 130 °C gearbeitet. Im Fall von Propen liegt die Temperatur vorzugsweise in einem Bereich von 100 bis

500°C, insbesondere im Bereich von 125 bis 230°C. Der Druck sollte im Bereich von 20 bis 200 bar sein, insbesondere von 35 bis 100 bar.

Die Flüssigphasenoxidation erfolgt sowohl bei den heterogenen als auch bei den homogenen Katalysatoren entweder in reinem Olefin oder verdünnt in einem oxidationsstabilen Lösemittel. Als geeignete Lösemittel kommen z.B. folgende Gruppen in Frage: halogenierte Aromaten, wie beispielsweise Chlorbenzol, 1-Chlor-4-brombenzol, Brombenzol, halogenierte und nicht halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Chloroform, Chloropropanol, Dichlormethan, 1,2-Dichlorethan, Trichlorethylen, ferner Alkohole, insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkohole, wie Ethanol, Methanol oder Propanol sowie höhere Alkohole und Wasser.

Die Oxidation kann kontinuierlich oder im Batchverfahren durchgeführt werden. Der Zusatz des Katalysators kann in Substanz erfolgen. Der Katalysator kann auch während der Katalyse in-situ erzeugt werden, z.B. aus Precursor und Liganden und bei Verwendung eines heterogenen Katalysators gegebenenfalls dem entsprechenden Trägermaterial.

Ferner kann die Reaktion durch Zusatz von stöchiometrischen Mengen, bezogen auf den Katalysator, eines Aktivators, wie Hydroperoxiden, Wasserstoffperoxiden oder Persäuren und/oder durch Zusatz eines Radikalstarters wie Azobisisobutyronitril beschleunigt werden.

Bei kontinuierlicher Verfahrensweise wird die Zugabe von Sauerstoff so dosiert, daß eine Verweilzeit im Reaktor unter 60 Minuten, bevorzugt unter 1 Minute resultiert. Im Batchverfahren kann die Sauerstoffaufnahme bis zum vollständigen Umsatz des Alkens erfolgen, bevorzugt ist jedoch eine Sauerstoffaufnahme bis zu einem Alkenumsatz < 50%. Eine Sauerstoffaufnahme > 50% führt zu einer Umsatzerhöhung aber ebenfalls zu einer Selektivitätserniedrigung da die Weiteroxidation des Epoxids zunimmt. Das Reaktionsprodukt wird aufgearbeitet und z.B. distillativ gereinigt. Das gilt auch für die kontinuierliche Verfahrensweise.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens unter Verwendung von Katalysatoren enthaltend Verbindungen der Formel (1) werden die Epoxidausbeuten im Vergleich zum Stand der Technik deutlich verbessert. So werden beispielsweise bei der Oxidation von Oct-1-en Epoxidausbeuten von > 50% erzielt, während bei den bisher bekannten Verfahren die höchsten Ausbeuten bei 43,8 % lagen. Das heißt, daß mit dem erfindungsgemäßen Verfahren Maßzahlen für den Katalysatoreinfluß (Verhältnis von Epoxid-Selektivität aus katalysierter und nicht katalysierter Reaktion) von > 2 erreicht werden.

Die Selektivität der Epoxidationsreaktion bei Olefinen steigt in Gegenwart der erfindungsgemäßen homogenen Vanadium- und Molybdän-Übergangsmetallkomplexe auf über 40%, insbesondere auf  $\leq 45\%$ , bei Verwendung der erfindungsgemäßen Ruthenium-Übergangsmetallkomplexe auf  $\geq 30\%$ . Insbesondere können unter Verwendung der erfindungsgemäßen Molybdän- und Vanadium-Katalysatoren Olefine mit einer Selektivität und bei Verwendung der erfindungsgemäßen Ruthenium-Katalysatoren  $\geq 35\%$  epoxidiert werden.

Ferner wird beobachtet, daß der Katalysatoreinfluß durch die beschriebene Heterogenisierung der Katalysatoren erheblich gesteigert wird. So steigt im Fall von  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  auf Polypyridin die Selektivität für 1,2-Epoxyoctan auf 49%, die im homogenen Fall mit reinem  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  im Bereich von 10 bis 35% gelegen hat. Ähnliche Effekte werden auch bei den entsprechenden Ru-Verbindungen beobachtet.

Allgemein läßt sich feststellen, daß sich bei Verwendung der erfindungsgemäßen heterogenen Rutheniumkomplexe bei der Epoxidierung höherer Olefine ( $\geq \text{C}_6$ ) Selektivitäten  $\geq 35\%$ , insbesondere  $\geq 39\%$  erreichen lassen, bei Verwendung der erfindungsgemäßen heterogenen

Molybdänkomplexe sogar Selektivitäten von  $\geq 45\%$ , insbesondere  $\geq 49\%$  erzielt werden.

Der bei dem erfindungsgemäßen Verfahren als Oxidationsmittel verwendete Sauerstoff steht preiswert zur Verfügung und eine Bildung von reduzierten Nebenprodukten, die im Anschluß an die Epoxidierungsreaktion entsorgt werden müssen entfällt.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (1) bzw. Katalysatoren enthaltend diese Verbindungen eignen sich insbesondere zur Oxidation von aliphatischen, gegebenenfalls verzweigten C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkenen und alicyclischen C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Alkenen, vorzugsweise zur Oxidation von linearen C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkenen und alicyclischen C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenen, insbesondere bevorzugt zur Oxidation von C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Alkenen. Aber auch Epoxide längerkettiger bzw. höherer Alkene sind mit Hilfe der erfindungsgemäßen Komplexe zugänglich. Die Olefine können hierbei auch durch weitere Alkyl-, Alkoxy- oder auch durch aromatische Gruppen substituiert sein.

Die Erfindung wird an Hand der nachfolgenden Beispielen näher erläutert.

#### Beispiele

Folgende Liganden wurden dargestellt:

##### Beispiel 1:

L1: 1,1,-Dimethyl-1-(2-pyridyl)methanol

##### Beispiel 2

L2: 1,1,-Diethyl-1-(2-pyridyl)methanol

##### Beispiel 3

L3: 1,1,-Dipropyl-1-(2-pyridyl)methanol

**Beispiel 4****L4 : 1,1,-Diisopropyl-1-(2-pyridyl)methanol****Beispiel 5****L5: 1,1,-Di-n-butyl-1-(2-pyridyl)methanol****Beispiel 6****L6: 1-(2-pyridyl)-Cylohexan-1-ol****Ligandsynthese für die Beispiele 1- 6 :**

Zu 300 ml Methyl-t-butylether, der auf -30° C gekühlt wird, werden 0,12 mol Butyllithium unter Argon langsam zugetropft. Dabei soll die Temperatur -20° C nicht übersteigen. Nun werden 0,13 mol 2-Brompyridin gelöst in 75 ml Methyl-t-Butylether langsam zur etherischen BuLi-Lösung zugetropft. Dabei für die Lithiumorganische Verbindungen charakteristische rote Lösung. hergestellten dunkelroten klaren Lösung werden nun 0,15 mol der jeweiligen Carbonylverbindung (aufgeführt in Tabelle 1), gelöst in 75ml Methyl-tButylether zugetropft. Auch hier sollte die Temperatur -20° C nicht übersteigen. Die Lösung wird 2 Stunden bei -30° C gerührt und dann langsam auf 0° C erwärmt und anschließend vorsichtig mit wenig destilliertem Wasser hydrolisiert. Danach wird die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt und mit wenig 15 %iger Salzsäure ausgeschüttelt. Die Wasserphase wird anschließend mit 15 %iger Natronlauge neutralisiert und mit Methyl-tert.Butylether extrahiert.

Anschließend wird die Etherphase abrotiert. Zurückbleibt das gewünschte Produkt, das durch Umkristallisation (festes Produkt) oder Destillation (flüssig s. Produkt) gereinigt wird.

**Tabelle 1: Eingesetzte Carbonylverbindungen in den Beispielen 1 - 6, Ausbeuten (berechnet) und spektroskopische Daten**

Ausbeuten und H<sup>1</sup>-NMR-Daten : $\delta$  - Werte in ppm

L1 : Aceton, Ausbeute: 79 %

 $\delta$  = 8.52 (d), 7.68 (t), 7.41 (d), 7.18 (t), 1.55 (s)

L2 : 3-Pantan, Ausbeute: 88 %

 $\delta$  = 8.51 (d), 7.70 (t), 7.50 (d), 7.19 (t), 1.85 (m), 0.70 (t)

L3 : 4-Heptanon, Ausbeute: 87 %

 $\delta$  = 8.49 (d), 7.69 (t), 7.28 (d), 7.17 (t), 1.8 (m), 1.4 (m), 0.82 (t)

L4 : 2,4-Dimethylpentan-3-on, Ausbeute: 88 %

 $\delta$  = 8.53 (d), 7.66 (t), 7.26 (d), 7.18 (t), 2.30 (hep), 0.8 (q)

L5 : 5-Nonanon, Ausbeute: 77 %

 $\delta$  = 8.50 (d), 7.69 (t), 7.30 (d), 7.16 (t), 1.8 (m), 1.4 (m), 1.2 (m), 0.79 (t)

L6 : Cyclohexanon, Ausbeute: 77 %

 $\delta$  = 8.49 (d), 7.67 (t), 7.35 (d), 7.18 (t), 2.2 (m), 1.8 (m), 1.3 (m)

## Folgende Molybdänkomplexe wurden hergestellt:

Beispiel 7: MoO<sub>2</sub>(L1)<sub>2</sub> mit L1 aus Beispiel 1 (cis-Dioxo-Anordnung),

Ausbeute: 85 %

 $\delta$  = 8.68 (d), 7.78 (t), 7.33(d), 7.24 (t), 1.8 (d)cis-Dioxo-Anordnung: IR (KBr)  $\nu$  (Mo=O) 920 (strong), 905 (strong) cm<sup>-1</sup>Beispiel 8: MoO<sub>2</sub>(L2)<sub>2</sub> mit L2 aus Beispiel 2, Ausbeute: 79 % $\delta$  = 8.74 (d), 7.76 (t), 7.28 (d), 7.23 (t), 2.10 (d), 1.0 (d)Beispiel 9: MoO<sub>2</sub>(L3)<sub>2</sub> mit L3 aus Beispiel 3, Ausbeute: 82 % $\delta$  = 8.70 (d), 7.75 (t), 7.25 (d), 7.24 (t), 2.05 (d), 1.6 (d), 1.0 (d)

**Beispiel 10:  $\text{MoO}_2(\text{L4})_2$  mit L4 aus Beispiel 4, Ausbeute: 75 %**

$\delta = 8.73$  (d), 7.72 (t), 7.27 (d), 7.22 (t), 2.01 (m), 1.25 (m)

**Beispiel 11:  $\text{MoO}_2(\text{L5})_2$  mit L5 aus Beispiel 5, Ausbeute: 82 %**

$\delta = 8.74$  (d), 7.76 (t), 7.26 (d), 7.23 (t), 2.01 (m), 1.65 (m), 1.25 (m), 0.8 (m)

**Beispiel 12:  $\text{MoO}_2(\text{L6})_2$  mit L6 aus Beispiel 6, Ausbeute: 82 %**

$\delta = 8.71$  (d), 7.72 (t), 7.29 (d), 7.24 (t), 2.20 (m), 1.75 (m), 1.55 (m)

**Beispiel 13:  $\text{MoO}_2(\text{L7})_2$  mit L7 = Hydroxymethylthiophen (Firma: Aldrich), Ausbeute: 73 %**

$\delta = 7.56$  (d), 7.15 (d), 6.63 (t), 5.6 (s)

**Die Darstellung der Molybdänkomplexe erfolgt wie nachfolgend beschrieben:**

**1,5g (4.5 mmol) Molybdändioxodiacetylacetonat werden in 100 ml getrocknetem Methanol suspendiert. Man röhrt nun 15 Minuten und gibt anschließend 9 mmol des jeweiligen Liganden dazu. Die Lösung wird solange gerührt bis sie klar ist. Nun wird das Methanol solange bei Raumtemperatur abgezogen, bis der Komplex auszufallen beginnt. Man zieht das Lösemittel bis fast zur Trockne ab, filtert den Komplex ab und wäscht mit eiskaltem Methanol.**

**Beispiel 14:**

**$\text{VO}_2(\text{L1})_2$  mit L aus Beispiel L1**

**1 g Vanadyl-(IV)-acetylacetonat werden in 100 ml getrocknetem THF gelöst. Anschließend werden 0,85ml des Liganden aus Beispiel L1 zugegeben. Man röhrt nun 2 Stunden bei Raumtemperatur und zieht anschließend das Lösemittel ab. Der ausgefallene Komplex wird nun mit eiskaltem Methyl-tert.-Butylether (MTBE) gewaschen und die Waschlösung mit einem Glasfilter abgezogen. Der Komplex wird anschließend im Hochvakuum getrocknet.**

Ausbeute: 65 %

$\delta$  = 8.68 (d), 7.71 (t), 7.20 (d), 7.15 (dd), 1.9 (d)

**Beispiel 15:**

$\text{RuO}_2(\text{Pic})_2$  mit Pic = Pyridin-2-carbonsäure (Firma: Riedel de Haen)

1g des Komplexes  $\text{RuO}_2(\text{Ac})_2(\text{Py})_2$ , wobei Ac = Acetat und py = Pyridin sind, werden unter Argon gesetzt und in 100 ml getrocknetem Acetonitril suspendiert. Es ergibt sich eine dunkelbraune Lösung mit Bodensatz.

Anschließend werden 600 mg Picolinsäure hinzugegeben. Nach 2 Minuten fällt ein ockerfarbener Niederschlag aus, die Lösung wird abkanüliert, der Niederschlag mit einer Glasfritte abgesaugt und mit eiskaltem Methanol gewaschen. Der Niederschlag wird nun im Hochvakuum 12v Stunden getrocknet. Ausbeute: 225 mg (22%);

$^1\text{H-NMR} (\text{CDCl}_3)$   $\delta$  = 7.58 (d), 7.98 (t), 8.28 (t), 8.61 (d) ppm.

**Beispiel 16:**

$\text{RuO}_2(\text{L1})_2$  mit 1,1-Dimethyl-1-(2-pyridyl)methanol als L1

1g des Komplexes  $\text{RuO}_2(\text{Ac})_2(\text{Py})_2$  werden unter Argon gesetzt und in 100 ml getrocknetem Acetonitril suspendiert. Es ergibt sich eine dunkelbraune Lösung mit Bodensatz. Anschließend wird auf -15°C abgekühlt und 0,550 ml des Liganden zugegeben. Man röhrt nun 1 Stunde und zieht bei -15°C das Lösemittel ab. Man reinigt den Komplex, indem man ihn mit eiskaltem Acetonitril wäscht und die Waschlösung mit einem Glasfilter abkanüliert. Anschließend wird der Komplex am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 233 mg (24%)

$^1\text{H-NMR} (\text{CDCl}_3)$   $\delta$  = 1.58 (s), 7.62 (dd), 7.82 (d), 8.21 (t), 9.21 (d)

**Vergleichsbeispiel 1: Autoxidation von Oct-1-en:**

In einen auf 100°C temperierten 10-ml-Reaktor werden 2,0 ml (12,6 mMol) Oct-1-en gegeben. Die Apparatur wird mit O<sub>2</sub> gespült und mit einer reinen O<sub>2</sub>-Atmosphäre (1 bar) gefüllt. Nach 6 Stunden beträgt die O<sub>2</sub>-Aufnahme 10 ml (0,45 mMol). Danach wird abgekühlt, 1 ml der Reaktionslösung mit exakt 50 µl Heptan (externer GC-Standard) versetzt und gaschromatographisch analysiert. Die Selektivität für 1,2-Epoxyoctan beträgt 21%.

**Vergleichsbeispiel 2: Oxidation von Oct-1-en, Kat: MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>:**

In einen auf 100°C temperierten 10-ml-Reaktor werden 2,0 ml (12,6 mMol) Oct-1-en und 54 mg MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub> (120 µMol) gegeben. Die Apparatur wird mit O<sub>2</sub> gespült und mit einer reinen O<sub>2</sub>-Atmosphäre (1 bar) gefüllt. Nach 150 Minuten und einer O<sub>2</sub>-Aufnahme von 10 ml wird die Reaktion durch Abkühlung abgebrochen, 1 ml der Reaktionslösung mit exakt 50 µl Heptan (externer GC-Standard) versetzt und gaschromatographisch analysiert.

Selektivität für 1,2-Epoxyoctan: 7%

Katalysator-Maßzahl: 0.30

Die Katalysator-Maßzahl ist definiert als das Verhältnis der Epoxid-Selektivität der katalysierten Reaktion aus diesem Beispiel zu der unkatalysierten Reaktion aus Vergleichsbeispiel 1.

**Beispiel 17:****Oxidation von Octen-1-en, Katalysator RuO<sub>2</sub>(pic)<sub>2</sub>**

In einem auf 100°C temperierten 10 ml Reaktor werden 2,0 ml (12,6 mMol) Oct-1-en und 120 µMol RuO<sub>2</sub> (pic)<sub>2</sub> gegeben. Die Apparatur wird mit O<sub>2</sub> gespült und mit einer O<sub>2</sub>-Atmosphäre (1 bar) gefüllt. Nach einer O<sub>2</sub>-Aufnahme von 10 ml innerhalb von 265 Minuten wird die Reaktion durch Abkühlung

abgebrochen, 1 ml der Reaktionslösung mit 50  $\mu$ l Heptan (externer GC-Standard) versetzt und gaschromatographisch eine Selektivität für 1,2-Epoxyoctan von 32% analysiert.

**Beispiel 18:**

**Oxidation von Oct-1-en, Katalysator  $\text{RuO}_2(\text{L1})_2$**

In einem auf 100°C temperierten 10 ml Reaktor werden 2,0 ml (12,6 mMol) Oct-1-en und 120  $\mu$ Mol  $\text{RuO}_2(\text{L1})_2$  gegeben. Die Apparatur wird mit  $\text{O}_2$  gespült und mit einer  $\text{O}_2$ -Atmosphäre (1 bar) gefüllt. Nach einer  $\text{O}_2$ -Aufnahme von 10 ml innerhalb von 220 Minuten wird die Reaktion durch Abkühlung abgebrochen, 1 ml der Reaktionslösung mit 50  $\mu$ l Heptan (externer GC-Standard) versetzt und gaschromatographisch eine Selektivität für 1,2-Epoxyoctan von 36% analysiert.

**Beispiel 19:**

**Oxidation von Propen, Katalysator  $\text{RuO}_2(\text{L1})_2$**

In einen 200 ml Autoklaven werden 18 mg  $\text{RuO}_2(\text{L1})_2$  in 20 ml Chlorbenzol gelöst und bei -20°C 25g Propen einkondensiert. Die Reaktionsmischung wird auf 150°C gebracht, bei dieser Temperatur 15 bar Luft aufgedrückt und 10 Minuten gerührt. Danach wird die Reaktion abgebrochen, bei 20°C eine Gas- und eine Flüssigprobe genommen und beides gaschromatographisch analysiert. Die Selektivität für Propenoxid beträgt 15% bei einem  $\text{O}_2$ -Umsatz von 55%.

**Beispiele 20-32: Oxidation von Oct-1-en (Tabelle 1):**

In einen auf 100°C temperierten 10-ml-Reaktor werden 2,0 ml (12,6 mMol) Oct-1-en und jeweils 120  $\mu$ Mol des Katalysators gegeben. Die Apparatur wird mit  $\text{O}_2$  gespült und mit einer reinen  $\text{O}_2$ -Atmosphäre (1 bar) gefüllt. Die Zeit bis zu einer  $\text{O}_2$ -Aufnahme von

10 ml wird gemessen, die Reaktion durch Abkühlung abgebrochen, 1 ml der Reaktionslösung mit exakt 50  $\mu$ l Heptan (externer GC-Standard) versetzt und

gaschromatographisch analysiert. In der Tabelle 1 sind die eingesetzten Katalysatoren den Beispielen zugeordnet und die Zeit bis zur Aufnahme von 10 ml O<sub>2</sub>, die Epoxid-Selektivität und die Maßzahl für den Katalysatoreinfluß, wie im Vergleichsbeispiel 2 definiert, aufgeführt.

**Beispiel 33 Oxidation von Oct-1-en, längere O<sub>2</sub>-Aufnahme:**

In einen auf 100 °C temperierten 10-ml-Reaktor werden 2,0 ml (12,6 mMol) Oct-1-en und 45 mg MoO<sub>2</sub>(L2)<sub>2</sub> (120 µMol) gegeben. Die Apparatur wird mit O<sub>2</sub> gespült und mit einer reinen O<sub>2</sub>-Atmosphäre (1 bar) gefüllt. Nach 360 Minuten und einer O<sub>2</sub>-Aufnahme von 35 ml wird die Reaktion durch Abkühlung abgebrochen, 1 ml der Reaktionslösung mit exakt 50 µl Heptan (externer GC-Standard) versetzt und gaschromatographisch analysiert.

Selektivität für 1,2-Epoxyoctan: 55%

Katalysator-Maßzahl: 2.63

An Hand dieses Beispiels läßt sich erkennen, daß die Epoxid-Selektivität unabhängig von dem Umsatz (Sauerstoffaufnahme) ist (vgl. Beispiel 21).

**Beispiel 34: Oxidation von Oct-1-en, Aktivierung mit tert. Butylhydroperoxid:**

In einen auf 100° C temperierten 10-ml-Reaktor werden 2,0 ml (12,6 mMol) Oct-1-en und 45 mg MoO<sub>2</sub>(L2)<sub>2</sub> (120 µMol) und 10 ml (105 mMol) einer 70%igen tert.-Butylhydroperoxid-Lösung in Wasser gegeben. Die Apparatur wird mit O<sub>2</sub> gespült und mit einer reinen O<sub>2</sub>-Atmosphäre (1 bar) gefüllt. Nach 120 Minuten und einer O<sub>2</sub>-Aufnahme von 10 ml wird die Reaktion durch Abkühlung abgebrochen, 1 ml der Reaktionslösung mit exakt 50 µl Heptan (externer GC-Standard) versetzt und gaschromatographisch analysiert.

23

Selektivität für 1,2-Epoxoctan: 53%

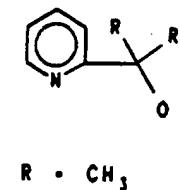
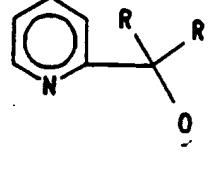
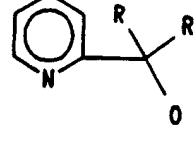
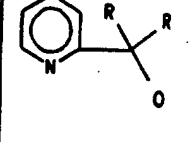
Katalysator-Maßzahl: 2.53

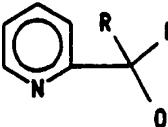
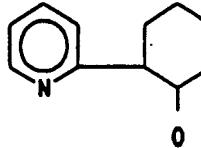
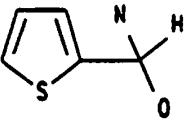
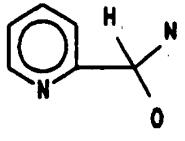
Damit wird deutlich, daß durch Zugabe von etwa stöchiometrischen Mengen (bezogen auf Katalysator) Hydroperoxid die Reaktion beschleunigt werden kann (vgl. Beispiel 21).

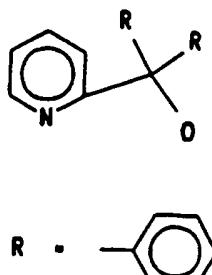
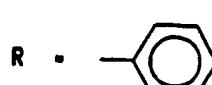
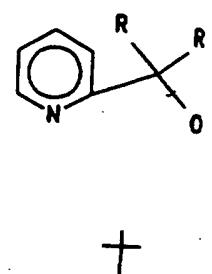
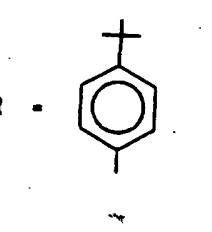
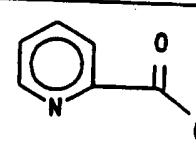
**Beispiel 35: Oxidation von Propen:**

In einen 200 ml Autoklaven werden 18 mg  $\text{MoO}_2(\text{L1})_2$  in 20 ml Chlorbenzol gelöst und bei  $-20^\circ\text{C}$  15 g Propen einkondensiert. Die Reaktionsmischung wird auf  $180^\circ\text{C}$  gebracht, bei dieser Temperatur 15 bar Luft aufgedrückt und 10 Minuten gerührt. Danach wird die Reaktion durch Abkühlen abgebrochen, bei  $20^\circ\text{C}$  eine Gas- und eine Flüssigprobe genommen und beides gaschromatographisch analysiert. Die Selektivität für Propenoxid beträgt 21% bei einem  $\text{O}_2$ -Umsatz von 85%.

Tabelle 1

Bei- spi l	Form I	Ligand	Synthese	Zeit/- Auf- nahme 10ml O <sub>2</sub>	Epoxid Selekti- vität	Kat. Maßzahl
20	MoO <sub>2</sub> (L1) <sub>2</sub>	 R = CH <sub>3</sub>		200 Min.	51 %	2,42
21	MoO <sub>2</sub> (L2) <sub>2</sub>	 R = CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>		210 Min.	54 %	2,58
22	MoO <sub>2</sub> (L3) <sub>2</sub>	 R = n-Propyl		200 Min.	52 %	2,47
23	MoO <sub>2</sub> (L4) <sub>2</sub>	 R = iso-Propyl		210 Min.	50 %	2,38

Bei- spiel	Formel	Ligand	Synthese	Zeit/- Auf- nahme 10ml O <sub>2</sub>	Epoxid Selekti- vität	Kat. Maßzahl
24	MoO <sub>2</sub> (L5) <sub>2</sub>	 R = n-Butyl		215 Min.	46 %	2,20
25	MoO <sub>2</sub> (L6) <sub>2</sub>			190 Min.	48 %	2,29
26	MoO <sub>2</sub> (L7) <sub>2</sub>			170 Min.	50 %	2,38
27	MoO <sub>2</sub> (L8) <sub>2</sub>		Polyhe- dron 5 (1986) 271	360 Min.	45 %	2,14

Bei- spiel	Formel	Ligand	Synth se	Zeit-/ Auf- nahme 10ml O <sub>2</sub>	Ep xid Selekti- vität	Kat. Maßzahl
28	MoO <sub>2</sub> (L9) <sub>2</sub>	 R = 	J. Am. Soc. <u>115</u> (1993), 2714	150 Min.	45 %	2,14
29	MoO <sub>2</sub> (L10) <sub>2</sub>	 R = 	wie 11	135 Min.	41 %	
30	RuO <sub>2</sub> (L1) <sub>2</sub>			265 Min.	32 %	1,52
31	RuO <sub>2</sub> (L1) <sub>2</sub>	wie 20		220 Min.	36 %	1,71
32	VO(L1) <sub>2</sub>	wie 20		190 Min.	42 %	2,00

**Beispiel 36 :**

Umsetzung von  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  mit Polypyridin RR illex 402  
200 mg  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  und 900 mg Polypyridin RReillex 402 werden in 30 ml Acetonitril bei 25°C 4 Stunden gerührt. Danach wird die Reaktionsmischung filtriert und der Rückstand mit Dichlormethan gewaschen und am Vakuum getrocknet. Man erhält 930 mg eines beigen Materials, das in dieser Form als Katalysator eingesetzt wird.

**Beispiel 37:**

Umsetzung von  $\text{RuO}_2(\text{OAc})_2(\text{py})_2$  mit Polypyridin RReillex 402  
250 mg  $\text{RuO}_2(\text{OAc})_2(\text{py})_2$  [hergestellt nach Inorg. Chem. 1990, 29, 4190-95] und 1,8 g Polypyridin RReillex 402 werden in 30 ml Acetonitril bei 25°C 4 Stunden gerührt. Danach wird die Reaktionsmischung filtriert und der Rückstand mit Dichlormethan gewaschen und am Vakuum getrocknet. Man erhält 2,0 g eines grünen Materials, das in dieser Form als Katalysator eingesetzt wird.

**Beispiel 38:**

Umsetzung von  $\text{RuO}_2(\text{OAc})_2(\text{py})_2$  mit Aluminiumoxid  
2,5 g  $\text{RuO}_2(\text{OAc})_2(\text{py})_2$  [hergestellt nach Inorg. Chem. 1990, 29, 4190-95] werden in 30 ml Acetonitril gelöst 9 g eines käuflichen Aluminiumoxids mit einer typischen Oberfläche von 20 - 40  $\text{m}^2/\text{g}$  zugegeben. Diese Mischung wird 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird abgesaugt, mit Dichlormethan gewaschen und der Frittenrückstand am Vakuum getrocknet. Man erhält 10,2 g eines hellbraunen Materials, das in dieser Form als Katalysator eingesetzt wird.

**Beispiel 39:**

Umsetzung von  $\text{RuO}_2(\text{OAc})_2(\text{py})_2$  mit Siliciumdioxid  
2,5 g  $\text{RuO}_2(\text{OAc})_2(\text{py})_2$  [hergestellt nach Inorg. Chem. 1990, 29, 4190-95] werden in 30 ml Acetonitril gelöst und 9 g Kieselgur zugegeben. Diese

Mischung wird 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird abgesaugt, mit Dichlormethan  $g$  waschen und der Frittenrückstand am Vakuum getrocknet. Man erhält 9,8 g ein s hellbraunen Materials, das in dieser Form als Katalysator eingesetzt wird.

**Beispiel 40:**

**Oxidation von Oct-1-en, Katalysator aus Beispiel 36**

In einen auf 100°C temperierten 10-ml-Reaktor (Septum, Rückflußkühler - Gasbürette) werden 2,0 ml (12.6 mMol) Oct-1-en und 200 mg des Katalysatormaterials aus Beispiel 1 gegeben. Die Apparatur wird mit  $O_2$  gespült und mit einer reinen  $O_2$ -Atmosphäre (1 bar) gefüllt. Nach 190 Minuten und einer  $O_2$ -Aufnahme von 10 ml wird die Reaktion durch Abkühlung abgebrochen, 1 ml der Reaktionslösung mit exakt 50  $\mu$ l Heptan (externer GC-Standard) versetzt und gaschromatographisch eine Selektivität für 1,2-Epoxyoctan von 49% analysiert.

**Beispiel 41:**

**Oxidation von Oct-1-en, Katalysator aus Beispiel 37:**

In einen auf 100°C temperierten 10-ml-Reaktor (Septum, Rückflußkühler - Gasbürette) werden 2.0 ml (12.6 mMol) Oct-1-en und 200 mg des Katalysatormaterials aus Beispiel 2 gegeben. Die Apparatur wird mit  $O_2$  gespült und mit einer reinen  $O_2$ -Atmosphäre (1 bar) gefüllt. Nach 190 Minuten und einer  $O_2$ -Aufnahme von 10 ml wird die Reaktion durch Abkühlung abgebrochen, 1 ml der Reaktionslösung mit exakt 50  $\mu$ l Heptan (externer GC-Standard) versetzt und gaschromatographisch eine Selektivität für 1,2-Epoxyoctan von 45% analysiert.

**Beispiel 42:**

**Oxidation von Oct-1-en, Katalysator aus Beispiel 38**

In einen auf 100°C temperierten 10-ml-Reaktor (Septum, Rückflußkühler - Gasbürette) werden 2.0 ml (12.6 mMol) Oct-1-en und 200 mg des

Katalysatormaterials aus Beispiel 3 gegeben. Die Apparatur wird mit O<sub>2</sub> gespült und mit einer reinen O<sub>2</sub>-Atmosphäre (1 bar) gefüllt. Nach 90 Minuten und einer O<sub>2</sub>-Aufnahme von 10 ml wird die Reaktion durch Abkühlung abgebrochen, 1 ml der Reaktionslösung mit exakt 50 µl Heptan (externer GC-Standard) versetzt und gaschromatographisch eine Selektivität für 1,2-Epoxyoctan von 39% analysiert.

**Beispiel 43:****Oxidation von Oct-1-en, Katalysator aus Beispiel 39**

In einen auf 100°C temperierten 10-ml-Reaktor (Septum, Rückflußkühler - Gasbürette) werden exakt 2.0 ml (12.6 mMol) Oct-1-en und 200 mg des Katalysatormaterials aus Beispiel 4 gegeben. Die Apparatur wird mit O<sub>2</sub> gespült und mit einer reinen O<sub>2</sub>-Atmosphäre (1 bar) gefüllt. Nach 100 Minuten und einer O<sub>2</sub>-Aufnahme von 10 ml wird die Reaktion durch Abkühlung abgebrochen, 1 ml der Reaktionslösung mit exakt 50 µl Heptan (externer GC-Standard) versetzt und gaschromatographisch eine Selektivität für 1,2-Epoxyoctan von 39% analysiert.

**Beispiel 44:****Oxidation von Propen, Katalysator aus Beispiel 39**

In einen 200 ml Autoklaven werden 200 mg Katalysator aus Beispiel 4 in 20 ml Chlorbenzol eingebracht und bei -20 °C 25 g Propen einkondensiert. Die Reaktionsmischung wird auf 150° C gebracht, bei dieser Temperatur 15 bar Luft aufgedrückt und 10 Minuten gerührt. Danach wird die Reaktion durch Abkühlen abgebrochen, bei 20° C eine Gas- und eine Flüssigprobe genommen und beides gaschromatographisch analysiert. Die Selektivität für Propenoxid beträgt 25%.

## Patentansprüche:

1. Verbindungen der allgemeinen Formel (1) als Katalysatoren zur selektiven Epoxidierung von Alkenen



worin

die Indices x, y und z folgende Bedeutung haben:

x ist eine ganze Zahl von 1 bis 3, y ist eine ganze Zahl von 1 bis  $2x + 1$ , wobei y so gewählt wird, so daß sich aufgrund der Summe von  $x + z$  eine Metallocidationszahl von +5 (Vanadium) oder +6 (Molybdän, Ruthenium) ergibt; z ist eine ganze Zahl im Bereich von 2 bis  $2x$ ; M bedeutet Molybdän, Ruthenium oder Vanadium und L steht für einen N,O oder S-Donorliganden.

2. Heterogene Katalysatoren für die selektive Oxidation von Olefinen in Gegenwart von Sauerstoff enthaltend ein anorganisches oder organisches Trägermaterial und Verbindungen der allgemeinen Formel (1)

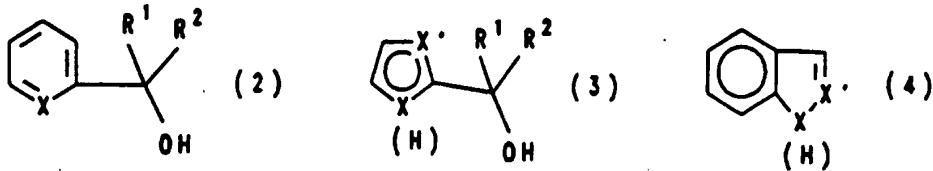


worin

die Indices x, y und z folgende Bedeutung haben:

x ist eine ganze Zahl von 1 bis 3, y ist eine ganze Zahl von 1 bis  $2x + 1$ , wobei y so gewählt wird, so daß sich aufgrund der Summe von  $x + z$  eine Metallocidationszahl von +5 oder +6 ergibt; z ist eine ganze Zahl im Bereich von 2 bis  $2x$ ; M bedeutet Molybdän, Vanadium oder Ruthenium und L steht für einen N,O oder S-Donorliganden.

3. Verbindungen nach Anspruch 1 und/ der 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Donorliganden Verbindungen eingesetzt werden, die sich von den allgemeinen Formel (2), (3) und (4) ableiten,



wobei

X = N (Stickstoff), O (Sauerstoff) oder S (Schwefel) und X' = N (Stickstoff) oder C (Kohlenstoff) bedeutet und

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für einen verzweigten oder unverzweigten, gegebenenfalls halogenierten C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylrest oder einen gegebenenfalls substituierten C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl- oder Heteroarylrest oder beide zusammen für eine Gruppe C=O oder C=S stehen oder R<sup>1</sup> oder R<sup>2</sup> ein Wasserstoffrest bedeuten.

4. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komplexe der Formel (1) in organischen Solventien gut löslich sind.

5. Katalysatoren nach Anspruch 1 und/ oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen der Formel (1) durch Umsetzung eines geeigneten Precursors mit den entsprechenden Liganden und gegebenenfalls eines geeigneten Trägermaterials in einem organischen Lösemittel hergestellt werden.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Precursor die entsprechenden Oxoacetylacetone, Dithiocarbamate, Pyridyl- und/ der Acetat-Kmplxe sowie die höheren Oxide oder die

entsprechend n Säuren von Molybdän, Ruthenium oder Vanadium oder der Komplex  $\text{RuO}_2(\text{py})_2(\text{OAc})$  eingesetzt werden.

7. Katalysatoren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Donorliganden  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  oder  $\text{RuO}_2(\text{py})_2(\text{OAc})_2$  eingesetzt werden.
8. Katalysatoren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als anorganische und organische Trägermaterialien Materialien ausgewählt aus der Gruppe :Aluminiumoxide, Siliciumdioxid, Alumosilikate, Titandioxid, Zirkoniumdioxid, Thoriumdioxid, Lanthanoxid, Magnesiumoxid, Calciumoxid, Bariumoxid, Zinnoxid, Cerdioxid, Zinkoxid, Boroxid, Bornitrid, Borcarbid, Borphosphat, Zirkoniumphosphat, Siliziumnitrid oder Siliziumcarbid oder Polypyridine oder Polyacrylate verwendet werden.
9. Verbindungen nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Epoxidierung von Alkenen mit Luft oder Sauerstoff selektiv katalysieren.
10. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Selektivität bei der Epoxidierung von Alkenen in Gegenwart von Molybdän und/oder Vanadium Verbindungen über 45 % und bei Rutheniumverbindungen bei  $\geq 30\%$  liegt.
11. Verfahren zur selektiven Epoxidierung von Alkenen der Formel



mit Luftsauerstoff in Gegenwart eines Katalysators der allgemeinen Formel (1)



wobei die Symbole  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $M$ ,  $L$ ,  $x$ ,  $y$  und  $z$  die folgende Bedeutung haben:

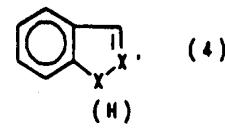
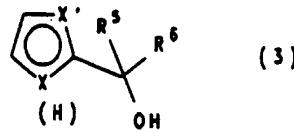
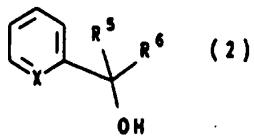
$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  stehen unabhängig voneinander für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkoxy oder  $C_6$ - $C_{10}$ -Aryl oder  $R^1$  und  $R^2$  bilden zusammen einen Ring mit 5 bis 30 Kohlenstoffatomen;

die Indices  $x$ ,  $y$  und  $z$  haben folgende Bedeutung:

$x$  ist eine ganze Zahl von 1 bis 3,  $y$  ist eine ganze Zahl von 1 bis  $2x+1$ , wobei  $y$  so gewählt wird, so daß sich aufgrund der Summe von  $x+z$  eine Metalloxidationsstufe von +6 (Molybdän, Ruthenium) oder +5 (Vanadium) ergibt; der Index  $z$  ist eine ganze Zahl im Bereich von 2 bis  $2x$ ;

$M$  bedeutet Molybdän, Ruthenium oder Vanadium und  $L$  steht für einen Donorligand.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß als Donorliganden Verbindungen, die sich von den allgemeinen Formeln (2), (3) und (4) ableiten eingesetzt werden



wobei  $X$  Sauerstoff (O), Stickstoff (N) oder Schwefel (S) ist und  $R^5$  und  $R^6$  stehen unabhängig voneinander für Wasserstoff, einen verzweigten

der unverzweigt  $n$   $C_1$ - $C_{12}$ -Alkylrest oder einen gegebenenfalls substituierten  $C_6$ - $C_{14}$ -Arylrest oder beide zusammen für eine Gruppe  $C=O$  stehen.

13. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß als Donorliganden Verbindungen eingesetzt werden, die sich von 1,1-( $C_1$ - $C_6$ )-alkyl-1-(2-pyridyl)methanol, 1-(2-pyridyl)-Cyclohexan-1-ol, 1-Phenyl-1-(2-pyridyl)methanol, 1,1-( $C_1$ - $C_6$ )-alkyl-1-(2-thiophenyl)methanol, 1,1-( $C_1$ - $C_6$ )-perfluor-alkyl-1-(2-thiophenyl)methanol, 1,1-( $C_1$ - $C_6$ )-alkyl-1-(2-pyrrolyl)methanol, 1,1-( $C_1$ - $C_6$ )-alkyl-1-(2-imidazol)methanol, 1,1-( $C_1$ - $C_6$ )-perfluoralkyl-1-(2-imidazol)methanol ableiten.
14. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß aliphatische gegebenenfalls verzweigte  $C_2$ - $C_{30}$ -Olefine und alicyclische  $C_5$ - $C_{12}$ -Olefine epoxidiert werden.
15. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß der als Oxidationsmittel verwendete Sauerstoff in reiner Form verwendet wird oder mit einem Inertgas verdünnt wird.
16. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionstemperatur bei der Oxidation von  $C_6$ - $C_{12}$ -Alkenen im Bereich von 30 bis 300 °C und bei der Oxidation von  $C_2$ - $C_5$ -Alkenen im Bereich von 120 bis 230 °C liegt und der Druck so gewählt wird, daß die Reaktion in der Flüssigphase abläuft.
17. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxidation ohne Lösemittel, im reinen Olefin erfolgt.
18. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxidation in einem Lösemittel ausgewählt aus der Gruppe der halogenierten Aroma-

ten, der halogenierten oder nicht halogenierten Kohlenwasserstoffe, der C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkohole der in Wasser durchgeführt wird.

19. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Reaktionsmischung ein Aktivator und/oder ein Radikalstarter zugesetzt wird.
20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß der Aktivator in stöchiometrischen Mengen, bezogen auf den Katalysator zugesetzt wird.
21. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Selektivität der Reaktion bei Verwendung von Molybdänkomplexen  $\geq$  40% und bei Verwendung von Vanadium- oder Ruthenium-Komplexen  $\geq$  30% ist.

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 IPC 6 B01J31/16 B01J31/18 C07F9/00 C07F11/00 C07F15/00  
 C07D301/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 IPC 6 B01J C07F C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE,A,31 35 008 (INST FRANCAIS DU PETROL) 22 April 1982 see page 9, line 15 - page 10, line 6 see page 15, line 7 - line 21 see claims ---	1-21
X	US,A,3 668 227 (MATTUCCI ANNA MARIA ET AL) 6 June 1972 see column 1, line 7 - line 58 see claims ---	1-21
X	DD,A,159 075 (VEB LEUNA WERKE) 16 February 1983 see page 2 see page 8; table 6 see claims ---	1-21
	-/-	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \*A\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
26 April 1996	13 -05- 1996

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040 Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Lo Conte, C

C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 159 619 (MIRA LANZA SPA) 30 October 1985 see page 6, line 15 - page 7, line 14 see claims ---	1-21
X	EP,A,0 534 356 (SPIESS C F & SOHN) 31 March 1993 see page 2, line 5 - line 51 see claims ---	1
X	EP,A,0 015 496 (GOODRICH CO B F) 17 September 1980 see page 4, line 16 - page 5, line 25 see claims ---	1
A	GB,A,1 119 476 (ATLANTIC RICHFIELD CO) 10 July 1968 -----	

1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/EP 95/05027

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE-A-3135008	22-04-82	FR-A-	2489710	12-03-82
		JP-A-	57078948	17-05-82
US-A-3668227	06-06-72	BE-A-	738264	16-02-70
		DE-A-	1944925	30-04-70
		FR-A-	2017427	22-05-70
		LU-A-	59407	08-01-70
		NL-A-	6913367	09-03-70
DD-A-159075		NONE		
EP-A-0159619	30-10-85	JP-A-	60237079	25-11-85
EP-A-0534356	31-03-93	DE-A-	4131920	01-04-93
		CA-A-	2079203	26-03-93
		JP-A-	5230080	07-09-93
		US-A-	5364952	15-11-94
EP-A-0015496	17-09-80	US-A-	4217292	12-08-80
		AU-B-	532386	29-09-83
		AU-B-	5465280	04-09-80
		CA-A-	1115702	05-01-82
		JP-C-	1481730	27-02-89
		JP-A-	55120544	17-09-80
		JP-B-	63028059	07-06-88
GB-A-1119476		BE-A-	688397	18-04-67
		DE-A-	1517983	28-08-69
		FR-A-	1515951	13-06-68
		NL-A-	6614721	28-06-67
		US-A-	3434975	25-03-69

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 IPK 6 B01J31/16 B01J31/18 C07F9/00 C07F11/00 C07F15/00  
 C07D301/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprässtoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)  
 IPK 6 B01J C07F C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprässtoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE,A,31 35 008 (INST FRANCAIS DU PETROL) 22.April 1982 siehe Seite 9, Zeile 15 - Seite 10, Zeile 6 siehe Seite 15, Zeile 7 - Zeile 21 siehe Ansprüche ---	1-21
X	US,A,3 668 227 (MATTUCCI ANNA MARIA ET AL) 6.Juni 1972 siehe Spalte 1, Zeile 7 - Zeile 58 siehe Ansprüche ---	1-21
X	DD,A,159 075 (VEB LEUNA WERKE) 16.Februar 1983 siehe Seite 2 siehe Seite 8; Tabelle 6 siehe Ansprüche ---	1-21
		-/2-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besondere Erfindung anzusehen ist

'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benennung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzipes oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

'A' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

26.April 1996

13 -05- 1996

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde  
 Europäischer Patentamt, P.B. 5818 Patenttaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lo Conte, C

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 95/05027

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bereichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP,A,0 159 619 (MIRA LANZA SPA) 30.Okttober 1985 siehe Seite 6, Zeile 15 - Seite 7, Zeile 14 siehe Ansprüche ---	1-21
X	EP,A,0 534 356 (SPIESS C F & SOHN) 31.März 1993 siehe Seite 2, Zeile 5 - Zeile 51 siehe Ansprüche ---	1
X	EP,A,0 015 496 (GOODRICH CO B F) 17.September 1980 siehe Seite 4, Zeile 16 - Seite 5, Zeile 25 siehe Ansprüche ---	1
A	GB,A,1 119 476 (ATLANTIC RICHFIELD CO) 10.Juli 1968 -----	

1

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE-A-3135008	22-04-82	FR-A-	2489710	12-03-82
		JP-A-	57078948	17-05-82
US-A-3668227	06-06-72	BE-A-	738264	16-02-70
		DE-A-	1944925	30-04-70
		FR-A-	2017427	22-05-70
		LU-A-	59407	08-01-70
		NL-A-	6913367	09-03-70
DD-A-159075		KEINE		
EP-A-0159619	30-10-85	JP-A-	60237079	25-11-85
EP-A-0534356	31-03-93	DE-A-	4131920	01-04-93
		CA-A-	2079203	26-03-93
		JP-A-	5230080	07-09-93
		US-A-	5364952	15-11-94
EP-A-0015496	17-09-80	US-A-	4217292	12-08-80
		AU-B-	532386	29-09-83
		AU-B-	5465280	04-09-80
		CA-A-	1115702	05-01-82
		JP-C-	1481730	27-02-89
		JP-A-	55120544	17-09-80
		JP-B-	63028059	07-06-88
GB-A-1119476		BE-A-	688397	18-04-67
		DE-A-	1517983	28-08-69
		FR-A-	1515951	13-06-68
		NL-A-	6614721	28-06-67
		US-A-	3434975	25-03-69

